

⑤1

Int. Cl.: C 08 d, 3/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 39 b3, 3/02

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

# Offenlegungsschrift 1905 256

Aktenzeichen: P 19 05 256.3

Anmeldetag: 4. Februar 1969

Offenlegungstag: 4. September 1969

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: 5. Februar 1968

⑰

Land: V. St. v. Amerika

⑱

Aktenzeichen: 702779

⑤4

Bezeichnung: Herstellung von großteiligen Latices

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: The Dow Chemical Company, Midland, Mich. (V. St. A.)

Vertreter: Hann, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Michael, Pat.-Anw.,  
6350 Bad Nauheim

⑦2

Als Erfinder benannt: Arcangeli, Marino; Martin, Jack A.; Wise, Lester Allen;  
Midland, Mich. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1905 256

3. Februar 1969

1905256

The Dow Chemical Company, Midland, Michigan U.S.A. H/He(65)

Dow Case 12,977-F

Herstellung von groSteiligen Latices

Diese Erfindung betrifft wäßrige kolloidale Dispersionen von synthetischen Polymeren, die in der Regel Latices genannt werden, und insbesondere ein verbessertes Emulsionspolymerisationsverfahren zur Herstellung von Latices, die Mischpolymereteilchen von großer Teilchengröße und unregelmäßiger Gestalt enthalten.

Auf dem Gebiet der Emulsionspolymerisation ist es bekannt, wie man Latices herstellt, das sind wäßrige kolloidale Dispersionen von Polymeren und insbesondere Mischpolymeren wie Mischpolymere aus Styrol, 1,3-Butadien und Acrylnitril. Es ist auch bekannt, daß die Größe der dispergierten Polymerteilchen durch die richtige Auswahl des Emulgators, durch Einstellung der Menge des verwendeten Emulgators, durch Zugabe eines Elektrolyten und/oder eines Mittels, das das Zusammenfließen der Teilchen fördert, kontrolliert werden kann. Frühere Versuche zur Herstellung von groSteiligen Latices durch Einstellung der Menge des Emulgators und/oder des zugegebenen Elektrolyten waren in der Regel begleitet von niedrigen Polymerisationsgraden. Wenn Mittel, die das Zusammenfließen oder Zusammenballen der Teilchen fördern, verwendet wurden, bereitete es Schwierigkeiten, den Umfang des Zusammenfließens zu kontrollieren und das Zusammenfließen bei dem gewünschten Punkt zu beenden, um die Herstellung von instabilen Latices zu vermeiden.

Es wurde nun gefunden, daß die Teilchengröße in Latex-Zubereitungen kontrolliert werden kann und daß besonders wertvolle

909836/1465

Latex-Produkte erhalten werden können durch ein mehrstufiges Verfahren für die Emulsionspolymerisation, bei dem eine Stufe erforderlich ist, um den Keim-Latex zu erzeugen, indem Acrylnitril ein wichtiger Bestandteil ist.

Die dispergierten Polymerteilchen in dem Latex nach der vorliegenden Erfindung haben eine unregelmäßige Gestalt und eine Teilchengröße, die einem mittleren Durchmesser von 2000 Ångström bis 6000 Ångström Einheiten entspricht. Diese Latex-Produkte können nach ihrer Herstellung konzentriert werden auf einen höheren Feststoffgehalt, ohne daß dabei ein Viskositätsanstieg eintritt, der üblicherweise bei Latices mit kleineren Teilchengrößen beobachtet wird. Die größere Teilchengröße und die höhere Konzentration an Feststoffen ist besonders vorteilhaft für die Herstellung von Latex-Schäumen. Die Größe und die unregelmäßige Gestalt der Polymerteilchen von diesen Latices trägt wahrscheinlich auch zu ihrem vorteilhaften Verhalten bei ihrer Verwendung zum Beschichten von Papier bei, wobei eine verbesserte Deckkraft und ein erhöhter Glanz und eine bessere Aufnahme der Druckfarben bei pigmentierten Überzügen erhalten wird.

Nach dem Verfahren dieser Erfindung wird eine erste Monomer-Mischung aus 0 bis 70 Gew.% eines monoalkenyl aromatischen Monomeren, 20 bis 90 Gew.% eines Acrylnitril-Monomeren und 0 bis 30 Gew.% einer  $\alpha, \beta$ -Äthylenisch-ungesättigten Karbonsäure in einem wäßrigen Medium emulgiert und die Polymerisation initiiert. Die Polymerisation wird aufrecht erhalten, bis mindestens 30 Gew.% der Monomeren polymerisiert sind. Unter weiterer Aufrechterhaltung der Polymerisationsbedingungen wird eine zweite Monomer-Kombination kontinuierlich oder absatzweise zugegeben und die Polymerisation im wesentlichen

bis zur Beendigung durchgeführt. Die zweite Monomer-Kombination besteht aus 0 bis 100 Gew.% eines monoalkenyl aromatischen Monomeren, einem aliphatischen offenkettigen konjugierten Dien, einem Alkylester einer Acrylsäure oder einer Kombination von zwei oder mehreren dieser Verbindungen, 0 bis 25 Gew.% eines anderen neutralen äthylenisch-ungesättigten Monomeren und 0 bis 30 Gew.% einer  $\alpha,\beta$ -äthylenisch-ungesättigten Karbonsäure. Die Gesamtheit der Monomeren bei dem Verfahren der Erfindung besteht aus 5 bis 25 Gew.% in der ersten Monomer-Mischung und 75 bis 95 Gew.% der zweiten Monomerkombination.

Der Latex wird in der Regel in einem derartigen Anteil im wässrigen Medium hergestellt, daß ein Latex entsteht, der 50 Gew.% Polymer-Feststoffe enthält. Es ist jedoch möglich, den Feststoffgehalt zwischen 40 und 65 Gew.% zu variieren. Wenn als Monomeres eine Karbonsäure verwendet wird, wird die Polymerisation bei einem pH von 2,5 bis 5 ausgeführt. Es ist vorteilhaft, daß in der zweiten Monomerkombination 0,5 bis 10 Gew.% eines Esters mit einer Hydroxylgruppe von einer  $\alpha,\beta$ -äthylenisch-ungesättigten Karbonsäure als das andere neutrale Monomere vorhanden ist. Vorzugsweise soll das Karbonsäure-Monomere 1 bis 10 Gew.% der gesamten Monomeren ausmachen. Fernerhin ist die Verwendung eines Acrylnitrils in der ersten Monomermischung wesentlich. Die Polymerisation kann in der Regel in Gegenwart eines Katalysators bei einer Temperatur von 50 bis 100° C durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die Polymerisation bei einer Temperatur von 70 bis 100° C durchgeführt.

Durch den Ausdruck "monoalkenyl aromatisches Monomer" sind Monomere gemeint, deren Alkenylgruppe unmittelbar an einen aromatischen Kern mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen gebunden ist. Diese Monomeren schließen alkyl- oder halogen-substituierte

Styrolverbindungen ein. Typische Monomere dieser Art sind Styrol, p-Methylstyrol, o-Methylstyrol, o,p-Dimethylstyrol, o,p-Diäthylstyrol, p-Chlorstyrol, o,p-Isopropylstyrol, p-tert-Butylstyrol, o-Methyl-p-isopropylstyrol und o,p-Dichlorstyrol. Der Ausdruck schließt auch komonomere Mischungen aus Styrol mit  $\alpha$ -Methylstyrol oder einem oder mehreren der vorhin genannten Monomeren ein. Wegen der leichten Zugänglichkeit und der Fähigkeit gute Polymere zu bilden und auch aus anderen Gründen ist es bevorzugt, Styrol oder Vinyltoluol als monoalkenyl aromatisches Monomer zu verwenden.

Durch den Ausdruck "offenkettiges aliphatisches konjugiertes Dien" sind Verbindungen gemeint, die beispielsweise einschließen 1,3-Butadien, 2-Methyl-1,3-Butadien, 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien, Piperylen, 2-Neopentyl-1,3-butadien und andere Kohlenwasserstoffhomologe von 1,3-Butadien und weiterhin substituierte Diene wie 2-Chlor-1,3-Butadien, 2-Cyan-1,3-butadien, die substituierten geradkettigen konjugierten Pentadiene, die geradkettigen und verzweigt-kettigen Hexadiene und andere. Die 1,3-Butadien-Kohlenwasserstoffe und das 1,3-Butadien spezifisch sind die bevorzugten Komonomeren in Verbindung mit dem monoalkenyl aromatischen Monomeren, wegen ihrer Eignung zur Herstellung von besonders vorteilhaften polymeren Materialien.

Der Ausdruck "Alkylester einer Acrylsäure" schließt Ester der Acrylsäure und von  $\alpha$ -substituierten Acrylsäuren, wie  $\alpha$ -alkylsubstituierten Acrylsäuren ein, insbesondere aber Methacrylsäure. In dem Alkoholbestandteil des Esters sind in der Regel 1 bis 12 Kohlenstoffatome vorhanden. Spezifische Beispiele von geeigneten Alkylestern einer Acrylsäure sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Äthylacrylat, Äthylmethacrylat, n-Propylacrylat, n-Propylmethacrylat, Isopropylacrylat, Iso-

propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, Äthylbutylacrylat, Äthylbutylmethacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, 2-Äthylhexylmethacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Decylmethacrylat und Dodecylmethacrylat.

Die Acrylnitrile, die bei dem Verfahren dieser Erfindung verwendet werden, schließen Acrylnitril und  $\alpha$ -substituierte Acrylnitrile ein, bei denen der  $\alpha$ -Substituent eine niedrigere Alkylgruppe ist, d.h., ein gesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Acrylnitril und Methacrylnitril sind die bevorzugten Verbindungen dieser Art.

Zu den mono- $\alpha,\beta$ -äthylenisch-ungesättigten Karbonsäuren gehören diejenigen, die mit den vorhin genannten Monomeren mischpolymerisierbar sind. Beispiele für derartige Säuren sind Acrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Alkylhalbester von äthylenisch ungesättigten Dikarbonsäuren wie saures Methylmaleinat, saures n-Butylmaleinat, saures Äthylfumarat, saures Äthylitaconat und dergleichen. Mischungen von zwei oder mehreren derartiger Säuren sind bei dem Verfahren nach der Erfindung ebenfalls anwendbar. Die Karbonsäure wird entweder als freie Säure oder in partiell neutralisierter Form zugegeben oder sie kann mindestens teilweise in ein Salz übergeführt werden, während sie sich in wässriger Dispersion befindet. Bei der Durchführung der Erfindung werden bis zu 30 Teile einer  $\alpha,\beta$ -äthylenisch-ungesättigten Karbonsäure pro 100 Teile der gesamten Monomeren verwendet. Vorzugweise soll aber die Menge derartiger Säuren zwischen etwa 1 Teil und 10 Teilen liegen.

Geringe Mengen von anderen Monomeren, d.h., im allgemeinen bis zu 10 % oder sogar auch bis zu 25 % oder mehr von anderen äthylenisch-ungesättigten neutralen Monomeren können mit den vorhin angegebenen Monomeren mischpolymerisiert werden bei der Durchführung der Erfindung. Typische derartige andere Monomere sind chlor-substituierte aliphatische monoäthylenisch-ungesättigte Monomere wie Vinylchlorid und Vinylidenchlorid; äthylenisch-ungesättigte Ester von gesättigten Karbonsäuren wie Vinylacetat und Vinylpropionat und äthylenisch-ungesättigte Ketone wie Methylisopropenylketon.

Besonders vorteilhafte Produkte werden erhalten, wenn dieses zusätzliche neutrale Monomere ein Hydroxyalkyl-Ester ein  $\alpha,\beta$ -äthylenisch-ungesättigten aliphatischen Karbonsäure ist.

Diese hydroxylgruppenhaltigen Ester von  $\alpha,\beta$ -äthylenisch-ungesättigten aliphatischen Karbonsäuren sind vorzugsweise Ester der Acrylsäure und von alpha-substituierten Acrylsäuren, (wie von Acrylsäuren mit einem niedrigen Alkylrest in alpha-Stellung, insbesondere Methacrylsäure) wobei alle diese Ester einen Monohydroxy-Substituenten in dem Alkoholbestandteil des Esters enthalten. In den hydroxylgruppenhaltigen Estern sind mindestens zwei Kohlenstoffatome in der Kette zwischen der Hydroxylgruppe und jedem anderen Sauerstoffatom. Häufig steht der Hydroxyl-Substituent an dem Beta-Kohlenstoffatom oder an dem Omega-Kohlenstoffatom des Alkoholbestandteiles des Esters, wobei dieser Bestandteil bis zu 6 oder sogar bis zu 12 Kohlenstoffatome enthalten kann und außerdem auch noch eine oder mehrere Äthergruppen enthalten kann. Typische Beispiele für derartige Ester sind  $\beta$ -Hydroxyäthylacrylat,  $\beta$ -Hydroxypropylacrylat,  $\beta$ -Hydroxyäthylmethacrylat,  $\beta$ -Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxy-

butylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat und 5-Hydroxypentylmethacrylat. Zusätzlich zu den vorhin genannten typischen Estern mit Hydroxylgruppen können auch andere ähnliche Ester von alpha-alkylsubstituierten Acrylsäuren verwendet werden, bei denen der alpha-Alkylsubstituent 2 bis 4 Kohlenstoffatome oder mehr enthält. Es kann infolgedessen der Rest, der an das alpha-Kohlenstoffatom des Acrylsäurebestandteils des Hydroxylgruppenhaltigen Esters gebunden ist, entweder Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 oder mehr Kohlenstoffatomen sein.

Statt eine Kombination einer  $\alpha, \beta$ -äthylenisch-ungesättigten Karbonsäure mit einem Hydroxyalkylester einer derartigen Säure zu verwenden, kann ein Monomeres verwendet werden, das sowohl eine Hydroxyalkylestergruppe als auch eine Carbonsäuregruppe enthält, d.h., ein Mono(hydroxyalkyl)ester einer  $\alpha, \beta$ -äthylenisch-ungesättigten Polycarbonsäure, der mit den anderen erforderlichen Monomeren-Bestandteilen polymerisiert werden kann, um ein Latexpolymers nach der Erfindung herzustellen.

Typische Beispiele von derartigen Monomeren mit doppelter Funktion sind saures 2-Hydroxyäthylmaleinat, saures 2-Hydroxyäthylfumarat, saures 2-Hydroxypropylmaleinat, saures 4-Hydroxybutylmaleinat und saures 2-Hydroxyäthylitaconat. Mischungen von diesen Monomeren mit doppelter Funktion mit anderen äthylenisch-ungesättigten Karbonsäuren und/oder anderen Hydroxyalkylestern können auch verwendet werden.

Um die angegebenen Vorzüge der Erfindung zu erzielen, muß die Acrylnitril-Komponente bei der Herstellung des Keim-Latex' verwendet werden, d.h., ein Acrylnitril muß in der

ersten Monomer-Mischung vorhanden sein. Der Acrylnitrilgehalt bei der Polymerisation des Keim-Latex' bestimmt in großem Umfang die endgültige Teilchengröße des Endlatex-Produktes und deshalb stellt das Acrylnitril in der Regel 20 bis 90 % des Gesamtgewichtes der Monomeren, die zur Herstellung des Keim-Latex' erforderlich sind, dar. Der Ansatz für den Keim-Latex enthält außerdem 0 bis 70 % eines monoalkenyl aromatischen Monomeren, oder ein offenkettiges aliphatisches konjugiertes Dien oder einen Alkylester einer Acrylsäure oder Mischungen davon und 0 bis 30 % einer monoäthylenisch-ungesättigten Karbonsäure. Derartige Mischungen von Monomeren stellen in der Regel 5 bis 25 Teile für alle 100 Teile der wässrigen Lösung dar, die die nichtpolymerisierbaren, wasserlöslichen Bestandteile für die üblichen Emulsionspolymerisationsansätze enthält, einschließlich des Katalysators, der die Bildung von freien Radikalen herbeiführt, und des Emulgators. Die Herstellung des Keim-Latex' erfolgt in der Regel in einem diskontinuierlichen Verfahren, obwohl kontinuierliche Arbeitsweisen auch benutzt werden können, vorausgesetzt daß 30 bis 100 %, vorzugsweise aber 50 bis 60 % der Monomer-Mischung in ein Polymeres übergeführt werden, bevor die zweite Monomer-Kombination zugegeben wird, d.h., bevor der Keim-Latex bei den folgenden Stufen des Verfahrens verwendet wird. Es ist häufig zweckmäßig aber nicht erforderlich, den Keim-Latex in dem gleichen Polymerisationsgefäß herzustellen, das für die weiteren Stufen des Verfahrens benutzt wird. Zu dem Keim-Latex, dessen monomere Bestandteile zu 30 bis 100 % in ein Polymeres übergeführt worden sind, werden 75 bis 95 Teile einer zweiten Monomer-Zubereitung zugegeben, die 0 bis 100 % eines monoalkenyl aromatischen Monomeren oder ein offenkettiges aliphatisches konjugiertes Dien oder einen Alkylester einer Acrylsäure oder eine Mischung davon enthält; außerdem

sind in dieser Zubereitung 0 bis 25 % eines anderen äthylenisch-ungesättigten neutralen Monomeren und 0 bis 30 % einer  $\alpha,\beta$ -äthylenisch-ungesättigten Karbonsäure vorhanden. Wenn das ungesättigte neutrale Monomere ein hydroxylgruppenhaltiger Ester ist, sind Mengen von 0,5 bis 10 % bevorzugt.

Die Zugabe der zweiten Monomer-Mischung kann in jeder praktischen Weise erfolgen; es ist aber vorteilhaft, sie in Teilen, d.h., kontinuierlich oder chargenweise, über einen gewissen Zeitraum, der in der Regel 3 bis 15 Stunden beträgt, obwohl auch längere oder kürzere Zeiträume verwendet werden können, zuzugeben. Die Polymerisationsbedingungen werden aufrecht erhalten, bis mindestens 80 % des Gesamtgewichtes der Monomer-Zubereitung polymerisiert worden ist.

Für Mischpolymer-Latices, die Butadien enthalten, wurde gefunden, daß ein Abfall des Druckes von  $0,351 \text{ kg/cm}^2$  einem Polymerisationsgrad von 50 bis 60 Gew.% entspricht. Wenn sich die Polymerisation dem Ende nähert, ist ein Druckabfall von  $0,07 \text{ kg/cm}^2/\text{Stunde}$  ein Anzeichen dafür, daß mindestens 80 Gew.% polymerisiert worden sind.

Wie bereits angegeben wurde, liegt diese Erfindung auf dem Gebiet der Emulsionspolymerisation. Für die Emulsionspolymerisation wird allgemein anerkannt, daß ein Bewegen oder Rühren der Masse erforderlich ist, um zu Beginn die Dispersion zu bilden und sie während der Polymerisation aufrecht zu erhalten. Sowohl bei der Herstellung des Keim-Latex' und auch während der sich anschließenden Zugabe der Monomeren und der Polymerisation ist die zu verwendende Rührgeschwindigkeit in jedem Fall abhängig von der gesamten Gestaltung und Konstruktion der Polymerisationsanlage. In der Regel ist es vorteil-

haft, nur mit minimalem oder so schwachem Rühren zu arbeiten, daß die Dispersion gebildet und aufrecht erhalten wird.

Während der Herstellung des Keim-Latex' werden in der Regel Katalysatoren, die freie Radikale bilden, zugesetzt und häufig wird der gesamte Katalysator für die Polymerisation in dieser Phase des Verfahrens zugesetzt. In einigen Fällen kann es aber vorteilhaft sein, kleine Mengen des Katalysators während der sich anschließenden Stufen zuzugeben. Derartige Katalysatoren werden in der Regel in Mengen von 0,01 % bis 3 % bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren verwendet. Die freie Radikale bildenden Katalysatoren sind zweckmäßigerweise Peroxyverbindungen, insbesondere die anorganischen Persulfatverbindungen wie Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat; die Peroxide wie Wasserstoffperoxid und organische Hydroperoxide wie z.B. Kumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid; die organischen Peroxide z.B. Benzoylperoxid, Acetylperoxid, Lauroylperoxid, Peressigsäure und Perbenzoesäure - gelegentlich aktiviert durch ein wasserlösliches Reduktionsmittel wie eine Eisen-2-Verbindung oder Natriumbisulfit; auch andere freie Radikale bildende Materialien wie 2,2'-Azobisisobutyronitril sind gut brauchbar.

Häufig wird mindestens ein anionischer Emulgator in den Polymerisationsansatz eingeschlossen und einer oder mehrere der nicht-ionischen Emulgatoren kann auch gegenwärtig sein. Typische Beispiele sind die Alkalialkylarylsulfonate, die Alkalialkylsulfate und die sulfonierten Alkylester. Spezifische und typische Beispiele dieser gut bekannten Emulgatoren sind Dodecylbenzol-Natriumsulfonat, Natrium-di-sec.-Butyl-naphthalinsulfonat, Natriumlaurylsulfat, Dinatriumdodecyldiphenylätherdisulfonat, N-Octadecylnatriumsulfosuccinamat und Dioctyl-

natriumsulfosuccinat. Andere spezifische Beispiele sind in den jährlichen Ausgaben des Buches "Detergents and Emulsifiers" von John W. McCutcheon, Inc., Morristown, N.J., wie z.B. in der Ausgabe "1963" genannt.

Gegebenenfalls können andere gut bekannte Hilfsmittel für die Emulsionspolymerisation ebenfalls verwendet werden, wie Beschleuniger, Chelatbildner, Puffersubstanzen, Reduktionsmittel, anorganische Salze, Verdicker, Kettenübertragungsmittel und Mittel zur Einstellung des pH.

Bei der Herstellung der Latices nach der vorliegenden Erfindung soll die Polymerisationstemperatur oberhalb 50° C liegen und vorzugsweise im Bereich zwischen 70° und 100° C sein. Bei Verwendung von tieferen Temperaturen sind längere Polymerisationszyklen erforderlich. Temperaturen höher als 100° C bereiten Schwierigkeiten bei der Polymerisation wegen des erhöhten Druckes der flüchtigen Bestandteile wie Butadien. Einer der Vorzüge dieser Erfindung besteht darin, daß höhere Polymerisationstemperaturen mit einer ausgezeichneten Kontrollierbarkeit verwendet werden können im Vergleich zu der bekannten Arbeitsweise in Chargen, wobei alle Bestandteile in das Reaktionsgefäß vor der Polymerisation eingeführt wurden.

Es ist zweckmäßig, die Polymerisation bei dem autogenen Druck des Systems durchzuführen; dieses ist aber nicht unbedingt erforderlich.

Bei der Herstellung von Latices, bei denen eine Äthylenisch-ungesättigte Karbonsäure verwendet wird, wird das pH auf einen Wert von 1,5 bis 7, vorzugsweise von 2,5 bis 5, bei den Stufen eingestellt, bei denen dieses Monomere polymerisiert

wird. Sonst kann das pH im Bereich von 1,5 oder niedriger bis 11 oder höher schwanken.

Die so hergestellten Latex-Produkte haben in der Regel einen Gehalt an polymeren Feststoffen oberhalb von etwa 40 Gew.%, typischerweise von etwa 48 bis etwa 65 Gew.% und ein pH von etwa 1,5 bis 11.

In den folgenden Beispielen wird die Erfindung weiter erläutert, um ihre Grundzüge und die praktische Durchführung noch näher zu zeigen. Alle Teile und Prozentangaben sind Gewichtsangaben, soweit nicht ausdrücklich anders angegeben wird.

#### Beispiel 1

In einen glas-emaillierten Reaktor wurden 96,5 Teile entmineralisiertes Wasser zugegeben und die Temperatur wurde auf 50° C erhöht. Dann wurden 1,32 Teile Kaliumpersulfat in diesem Wasser gelöst und die Temperatur auf 30° C gesenkt, 0,02 Teile Natriumlaurylsulfat (als 0,067 Teile einer wäßrigen Lösung von einer 30 %igen Konzentration), 0,5 Teile Acrylsäure, 0,5 Teile Itaconsäure und 0,3 Teile Natriumhydroxid in dieser Reihenfolge zugegeben. Der Reaktor wurde dann verschlossen und zweimal mit Stickstoff gespült. Nachdem der Druck im Reaktor auf 635 mm (25 inches) Quecksilber reduziert worden war, wurde eine erste nicht-saure Monomer-Mischung aus 5 Teilen Acrylnitril und 10 Teilen 1,3-Butadien zugegeben. Die Temperatur wurde auf 65° C erhöht und bei diesem Punkt gehalten, während der Inhalt des Reaktors kontinuierlich gerührt wurde. Als der Druck im Reaktor auf 0,351 kg/cm<sup>2</sup> abgefallen war, wurde mit der kontinuierlichen Zugabe einer zweiten Monomer-Mischung aus 22,5 Teilen Styrol und 60,75 Teilen 1,3-Butadien begonnen,

wobei gleichmäßig 10 % dieser Mischung pro Stunde zugegeben wurden. Eine halbe Stunde später wurde die Temperatur auf 70° C erhöht und bei diesem Punkt gehalten, während das Rühren fortgesetzt wurde bis die Zugabe der Monomer-Mischung vollendet war. Zu diesem Zeitpunkt wurden 0,75 Teil Acrylsäure (als 2,5 Teile einer 30 %igen wässrigen Lösung) in die Reaktionsmischung eingeführt. Das Rühren wurde fortgesetzt und die Einhaltung der bereits angegebenen Temperatur kontrolliert bis der Druckabfall im Reaktor geringer als 0,07 kg/cm<sup>2</sup>/Stunde wurde. Nach einer gesamten Polymerisationszeit von 28,5 Stunden wurde ein stabiler Latex mit einer Gesamtkonzentration der Feststoffe von 51 % erhalten, der vorwiegend unregelmäßig geformte Teilchen mit einem durchschnittlichen oder mittleren Durchmesser von 3800 Ångström besaß.

#### Beispiel 2

In gleicher Weise wie in Beispiel 1 wurde ein stabiler Latex mit einem Feststoffgehalt von 51 % hergestellt, der vorwiegend unregelmäßig geformte Teilchen mit einer Teilchengröße entsprechend einem mittleren Durchmesser von 6000 Ångström und einem kleineren Anteil von kugeligen Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von 2000 Ångström enthielt. Zum Unterschied bestand aber die erste nicht-saure Monomer-Mischung aus 7,5 Teilen Acrylnitril und 7,5 Teilen 1,3-Butadien und die zweite Monomer-Mischung aus 20 Teilen Styrol und 63,25 Teilen 1,3-Butadien. Eine gesamte Polymerisationszeit von 29 Stunden und 10 Minuten war erforderlich, um die vorgesehene Geschwindigkeit des Druckabfalls zu erreichen.

Beispiel 3

Wie in Beispiel 1 wurde ein stabiler Latex mit einem Feststoffgehalt von 51 % hergestellt, der vorwiegend unregelmäßig geformte Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von 5500 Ångström enthielt. Abweichend von Beispiel 1 enthielt aber die erste nicht-saure Monomer-Mischung 5 Teile Acrylnitril und 5 Teile Butadien und die zweite Monomer-Mischung 22,5 Teile Styrol und 65,75 Teile 1,3-Butadien und die gesamte Polymerisationszeit betrug 36 Stunden und 40 Minuten.

Beispiel 4

Ein Latex wurde in der gleichen Weise hergestellt wie in Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß die Anfangsmengen von Acrylsäure, Itaconsäure und Natriumhydroxid nicht zu der Wasserphase zugegeben wurden. Die erste nicht-saure Monomer-Mischung bestand aus 9 Teilen Acrylnitril und 6 Teilen 1,3-Butadien und die zweite Monomer-Mischung bestand aus 18,5 Teilen Styrol und 65,75 Teilen 1,3-Butadien. Ein stabiles Latex-Produkt wurde erhalten, das einen Feststoffgehalt von 50 % enthielt und vorwiegend unregelmäßig geformte Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von 3900 Ångström und einem kleinen Anteil an kugelförmigen Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von 1000 Ångström enthielt. Die gesamte Polymerisationszeit betrug 36 Stunden und 55 Minuten.

Beispiel 5

In einen glas-emaillierten Reaktor wurden folgende Stoffe eingeführt:

68 Teile entmineralisiertes Wasser, 2 Teile Itaconsäure, 0,2 Teile Natriumhydroxid, 0,02 Teile Natriumlaurylsulfat (als

0,067 Teile einer 30 %igen aktiven Lösung) und 105 Teile pro Million des Pentanatriumsalzes der Diäthylentriaminpentaessigsäure, wobei diese Stoffe in der angeführten Reihenfolge zugegeben wurden. Der Reaktor wurde geschlossen und mit Stickstoff gespült. Nachdem der Druck auf 635 mm Quecksilber abgefallen war, wurde eine erste Monomer-Mischung bestehend aus 6 Teilen Acrylnitril und 4 Teilen Styrol und eine wäßrige Lösung, die 0,1 Teile Natriumpersulfat, 2,6 Teile Wasser und 4,5 Teile pro Million des Pentanatriumsalzes der Diäthylentriaminpentaessigsäure enthielt, in den Reaktor eingeführt. Nach Beginn des kontinuierlichen Rührens wurde die Temperatur des Inhalts des Reaktors auf 90° C erhöht und eine zweite Monomer-Mischung aus 58 Teilen Styrol, 27 Teilen Butadien, 3 Teilen Hydroxyäthylacrylat, die auch noch 3 Teile Tetrachlorkohlenstoff enthielt, in den Reaktor mit einer Geschwindigkeit von 18 Teilen pro Stunde eingeführt. Gleichzeitig wurde ein getrennter weiterer Strom mit einer Geschwindigkeit von 4,5 Teilen pro Stunde eingeführt, der eine wäßrige Lösung aus 0,9 Teilen Natriumpersulfat, 26 Teilen Wasser und 40,5 Teilen pro Million des Pentanatriumsalzes der Diäthylentriaminpentaessigsäure war. Das Rühren wurde fortgesetzt und die Temperatur bei 90° C während dieser Zugabe und auch für einen weiteren Zeitraum gehalten, bis die Geschwindigkeit im Druckabfall im Reaktor 0,07 kg/cm<sup>2</sup>/Stunde betrug. Es wurde ein Latex erhalten, der einen Feststoffgehalt von 50 % besaß und vorwiegend große unregelmäßig geformte Teilchen mit einer Teilchengröße von einem mittleren Durchmesser von 3000 Ångström enthielt.

#### Beispiel 6

In einen glas-emaillierten Reaktor wurden folgende Stoffe in der angegebenen Reihenfolge eingeführt:

909836/1465

71,5 Teile entmineralisiertes Wasser, 0,01 Teil des Pentanatriumsalzes der Diäthylentriaminpentaessigsäure, 2,0 Teile Itaconsäure, 0,56 Teile Kaliumhydroxid, 0,03 Teile Natriumlaurylsulfat (als 0,1 Teil einer 30 %igen aktiven Lösung). Der Reaktor wurde geschlossen und mit Stickstoff gespült. Nachdem der Druck auf 508 mm Quecksilber abgefallen war, wurde eine erste Monomer-Mischung aus 6 Teilen Acrylnitril und 4 Teilen Styrol in den Reaktor eingeführt. Dann wurde das kontinuierliche Rühren der Mischung begonnen und die Temperatur des Reaktorinhalts auf 80° C erhöht. Ein Schuß <sup>aus</sup> 30,3 Teilen entmineralisiertem Wasser und 0,2 Teilen Natriumpersulfat als Katalysator wurde dem Reaktor jetzt zugeführt. Nach 20 Minuten war die Temperatur auf 95° C gestiegen und eine zweite Monomer-Mischung wurde dem Reaktor mit einer Geschwindigkeit von 18 Teilen pro Stunde zugeführt. Diese zweite Monomer-Mischung bestand aus 50 Teilen n-Butylacrylat, 35 Teilen Methylmethacrylat, 3 Teilen Acrylsäure und enthielt außerdem noch 3 Teile Tetrachlorkohlenstoff. Gleichzeitig wurde ein getrennter weiterer Strom mit einer Geschwindigkeiten von 5 Teilen pro Stunde einer wäßrigen Lösung eingeführt, die aus 0,8 Teilen Natriumpersulfat, 30 Teilen entmineralisiertem Wasser und 0,005 Teilen des Pentanatriumsalzes der Diäthylentriaminpentaessigsäure bestand. Das Rühren wurde fortgesetzt und die Temperatur bei 95° C gehalten während der Zugabe dieser Stoffe und für einen weiteren Zeitraum von 3 Stunden nachdem die Zugabe des wäßrigen Stromes beendet worden war. Es wurde ein Latex erhalten, der einen Feststoffgehalt von 49 % besaß und vorwiegend große, unregelmäßig geformte Teilchen mit einer Teilchengröße entsprechend einem mittleren Durchmesser von 3000 - 5000 Ångström enthielt.

Beispiel 7

In einen glas-emaillierten Reaktor wurden folgende Stoffe in der angeführten Reihenfolge gegeben:

68 Teile entmineralisiertes Wasser, 0,01 Teil des Pentanatriumsalzes der Diäthylentriaminpentaessigsäure, 2,0 Teile Itaconsäure, 0,56 Teile Kaliumhydroxid und 0,05 Teile Natriumlaurylsulfat (als 0,167 Teile einer 30 %igen aktiven Lösung). Der Reaktor wurde verschlossen und mit Stickstoff gespült. Nachdem der Druck auf 508 mm Quecksilber reduziert worden war, wurde eine erste Monomer-Mischung aus 6 Teilen Acrylnitril und 4 Teilen Methylmethacrylat in den Reaktor eingeführt. Das kontinuierliche Rühren wurde begonnen und die Temperatur des Reaktorinhalts auf 80° C erhöht. Ein Schuß aus 0,1 Teil Natriumpersulfat-Katalysator und 1,3 Teilen entmineralisiertem Wasser wurde jetzt eingeführt. Nach 20 Minuten wurde die Temperatur auf 90° C erhöht und eine zweite Monomer-Mischung aus 55 Teilen Styrol, 30 Teilen Butadien, 3 Teilen Hydroxyäthylacrylat, die außerdem noch 3 Teile Tetrachlorkohlenstoff enthielt, zugegeben, wobei pro Stunde 18 Teile in den Reaktor eingeführt wurden. Gleichzeitig wurde ein zweiter Strom mit einer Geschwindigkeit von 4,5 Teilen pro Stunde einer wässrigen Lösung eingeführt, die aus 0,9 Teilen Natriumpersulfat, 26 Teilen entmineralisiertem Wasser und 0,005 Teilen des Pentanatriumsalzes der Diäthylentriaminpentaessigsäure bestand. Das Rühren wurde fortgesetzt und die Temperatur auf 90° C während der Zugabe gehalten und auch für einen weiteren Zeitraum, bis die Geschwindigkeit im Abfall des Druckes im Reaktor 0,07 kg/cm<sup>2</sup>/Stunde betrug. Es wurde ein Latex erhalten, der einen Feststoffgehalt von 49 % besaß und große, unregelmäßige Teilchen mit Teilchengrößen entsprechend einem mittleren Durchmesser von etwa 4000 Angström besaß.

Vergleichs-Latex A

Zum Vergleich, aber nicht nach der Erfindung, wurde ein Latex in gleicher Weise wie in Beispiel 1 hergestellt mit der Ausnahme, daß anstelle der ersten nicht-sauren Monomer-Mischung 15,7 Teile 1,3-Butadien verwendet wurden und die zweite Monomer-Mischung aus 27,5 Teilen Styrol und 55,05 Teilen 1,3-Butadien bestand. Es wurde dabei ein Latex-Produkt erhalten, das im wesentlichen kugelförmige Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von 2100 Ångström besaß. Die erforderliche Polymerisationszeit um eine Geschwindigkeit des Druckabfalles von  $0,07 \text{ kg/cm}^2/\text{Stunde}$  zu erreichen, betrug 25,75 Stunden.

Vergleichs-Latex B

Auch dieser Latex entspricht nicht der Erfindung. Er wurde in gleicher Weise wie der Vergleichs-Latex A hergestellt mit der Ausnahme, daß die 0,02 Teile Natriumlaurylsulfat nicht verwendet wurden. Der erhaltene Latex hatte einen Feststoffgehalt von 51 % und besaß im wesentlichen kugelförmige Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von 3400 Ångström. Die erforderliche Polymerisationszeit betrug 31 Stunden und 50 Minuten.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Mischpolymer-Latex, der besonders zur Beschichtung von Papier geeignet ist und vorwiegend große und unregelmäßig geformte Polymerteilchen enthält, durch Emulsionspolymerisation von zwei oder mehreren mischpolymerisierbaren äthylenisch-ungesättigten Monomeren, dadurch gekennzeichnet, daß eine erste Monomer-Mischung aus 0 bis 70 Gew.% eines monoalkenyl aromatischen Monomeren, 20 bis 90 Gew.% eines Acrylnitril-Monomeren und 0 bis 30 Gew.% einer  $\alpha, \beta$ -äthylenisch-ungesättigten Karbonsäure in einem wäßrigen Medium emulgiert wird, die Polymerisation initiiert und aufrecht erhalten wird, bis mindestens 30 % der Monomeren polymerisiert sind, und unter weiterer Aufrechterhaltung der Polymerisationsbedingungen eine zweite Monomer-Kombination aus 0 bis 100 Gew.% eines monoalkenyl aromatischen Monomeren, einem aliphatischen offenkettigen konjugierten Dien, einem Alkylester einer Acrylsäure oder einer Kombination von zwei oder mehreren dieser Verbindungen, 0 bis 25 Gew.% eines anderen neutralen äthylenisch-ungesättigten Monomeren und 0 bis 30 Gew.% einer  $\alpha, \beta$ -äthylenisch-ungesättigten Karbonsäure, jedes getrennt oder in Mischung, kontinuierlich oder diskontinuierlich, zugegeben wird, wobei die Gesamtheit der Monomeren aus 5 bis 25 Gew.% der ersten Monomer-Mischung und 75 bis 95 Gew.% der zweiten Monomer-Kombination besteht und die Polymerisation im wesentlichen bis zur Beendigung durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anteile an Monomeren und an wäßrigen Medien so gewählt sind, daß ein Latex entsteht, der 40 bis 65 Gew.% Polymer-Feststoffe enthält.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß, wenn eines der verwendeten Monomeren eine Karbonsäure ist, die Polymerisation bei einem pH von 2,5 bis 5 durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete andere neutrale äthylenisch-ungesättigte Monomere ein hydroxylgruppenhaltiger Ester einer  $\alpha,\beta$ -äthylenisch-ungesättigten Karbonsäure ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Monomer-Kombination 0,5 bis 10 Gew.% des hydroxylgruppenhaltigen Esters enthält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine  $\alpha,\beta$ -äthylenisch-ungesättigte Karbonsäure 1 bis 10 Gew.% der gesamten Monomeren ausmacht.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bei einer Temperatur von 70 bis 100° C durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß 50 bis 60 Gew.% der ersten Monomer-Mischung polymerisiert werden bevor die Zugabe der zweiten Monomer-Kombination beginnt.

9. Mischpolymer-Latex, dadurch gekennzeichnet, daß er nach einem Verfahren der Ansprüche 1 - 8 hergestellt wurde.

909836/1465

ORIGINAL INSPECTED